

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AB

(11) Publication number : 03-172681

(43) Date of publication of application : 26.07.1991

---

(51) Int.CI.

F16J 9/26

F02F 5/00

---

(21) Application number : 01-310397

(71) Applicant : RIKEN CORP

(22) Date of filing :

29.11.1989

(72) Inventor : ISHIZU TAKAO

KONUKI TORU

TAKIGUCHI KATSUMI

---

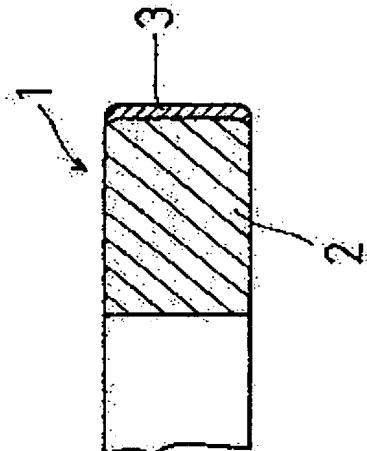
(54) PISTON RING AND MANUFACTURE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve adhesion of a film to a base material and wear resistance of the film by a method wherein Ni-Cr alloy powder and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> powder are mixed together in respective given amounts and plasma spray coating is effected on the slide surface of a base material to form a film.

CONSTITUTION: A spray coating film 3 having a thickness of 50-500μm and a hole of 5 volume % or less is formed on the outer peripheral slide surface of a base material 2, e.g. cast iron material, steel material, of a piston ring 1. The film 3 is formed by plasma spray coating mixture powder consisting of 20-40wt.% Ni-Cr alloy powder and 60-80wt% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> powder. In the Ni-Cr alloy powder, since integrity of the base

material 2 and the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> powder is excellent, peel resistance of the film 3 is improved, and oxidization resistance and corrosion resistance are also improved. Meanwhile, since the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> powder has proper hardness enough for a slide material, wear resistance is also improved. Further, in the case of a mixture ratio being within the above range, an effect is further improved.



⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 平3-172681

⑬ Int. Cl. 5  
F 16 J 9/26  
F 02 F 5/00

識別記号 D 7523-3J  
G 7708-3G  
E 7708-3G

⑭ 公開 平成3年(1991)7月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ピストンリング及びその製造方法

⑯ 特願 平1-310397  
⑰ 出願 平1(1989)11月29日

⑮ 発明者 石津 孝夫 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン柏崎事業所内  
⑮ 発明者 小貫 亨 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン柏崎事業所内  
⑮ 発明者 滝口 勝美 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン柏崎事業所内  
⑮ 出願人 株式会社リケン 東京都千代田区九段北1丁目13番5号  
⑮ 代理人 弁理士 萩石 桂馬

明細書

1. 発明の名称

ピストンリング及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも外周摺動面に溶射皮膜が形成されたピストンリングにおいて、Ni-Cr合金20~40重量%と、Cr<sub>3</sub>C<sub>6</sub> 60~80重量%とからなるプラズマ溶射皮膜を有することを特徴とするピストンリング。

(2) 請求項1に記載のピストンリングにおいて、前記Ni-Cr合金は、20~40重量%のNiと60~80重量%のCrからなる組成を有することを特徴とするピストンリング。

(3) 請求項1又は2に記載のピストンリングを製造する方法であって、150Torr以下の不活性ガス雰囲気中で、ピストンリング母材に対して、Ni-Cr合金粉末20~40重量%とCr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>粉末60~80重量%とからなる混合粉末を用いて減圧プラズマ溶射を行い、5体積%以下の空孔を有する

溶射皮膜を形成することを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は内燃機関や圧縮機等に用いられるピストンリング及びその製造方法に関し、更に詳しくは少なくとも外周摺動面に溶射皮膜を形成したピストンリング及びその製造方法に関する。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

内燃機関や圧縮機において用いられるピストンリング、特に内燃機関用のピストンリングは、耐摩耗性を高めるために摺動面に硬質Crめっきを施したものが、一般に使用されている。

しかし、Crめっきピストンリングは、高負荷のエンジンに使用した場合、摺動する相手材であるシリンドライナ諸鉄材との耐焼付性が悪く、性能上満足し得ないものとなりつつある。

それに対して、一部の機関で使用されている溶射ピストンリング、特にMoやNi-Cr合金等を含有する皮膜をプラズマ溶射によって形成したピストンリング(例えば、特開昭54-1244号、特開昭60

-125362号)は、耐焼付性は良好であるが、相手材に対する攻撃性が高く、剥離もしやすい。

また、従来のプラズマ溶射は大気圧下で行われていたため、大気の巻き込みにより、被膜中に空孔が形成されやすかった。そのため、被膜自体や被膜と母材の境界が酸化あるいは腐食され、運転中に剥離しやすい。また、相手材の硬度が比較的低い場合、表面に露出した空孔のエッジ部分により、相手材を摩耗させる。あるいは、溶射中に溶融粉末が酸化し、各粉末粒子間の結合力が弱くなり、従って被膜自体の機械的強度や耐摩耗性も低かった。

さらに、Moは溶射材の中では比較的に酸化されにくいが、高価なため、ピストンリング製品が高価になっていた。硬質で耐摩耗材としてMo以上に有効な物質として、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、サーメットが知られているが、やはり酸化が激しく、プラズマ溶射による適用が難しかった。

従って本発明の目的は、従来のプラズマ溶射による被膜の欠点を解消し、耐摩耗性と密着性に優

れ、相手材をも摩耗させにくい溶射被膜を形成したピストンリング、及びその製造方法を提供することである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記課題に鑑み脱意研究の結果、本発明者は、Ni-Cr合金粉末とCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末を所定の割合で混合した粉末をピストンリングの摺動面に溶射することによって、耐摩耗性と密着性のよい被膜が得られ、また、摺動する相手材に対する攻撃性を低減することができることを発見し、本発明を完成させた。

すなわち本発明のピストンリングは、少なくとも外周摺動面に溶射被膜が形成されたもので、Ni-Cr合金20~40重量%と、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>60~80重量%とからなるプラズマ溶射被膜を有することを特徴とする。

さらに本発明のピストンリングの製造方法は、150Torr以下の不活性ガス雰囲気中で、ピストンリング母材に対して、Ni-Cr合金粉末20~40重量%とCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末60~80重量%とからなる混合粉末

を用いて減圧プラズマ溶射を行い、5体積%以下の空孔を有する溶射皮膜を形成することを特徴とする。

以下、本発明を図面を参照して説明する。

第1図に本発明の一実施例によるピストンリングを示す。ピストンリング1は縦断面を示してあって、鍛鉄材や鋼材等の母材2の外周摺動面に、50~500μの厚さで、空孔が5体積%以下の溶射被膜3が設けられている。図示しているように、母材2の外周に溝4を削設して、そこに溶射材を埋設してもよいし、あるいは第2図に示すように、溝は設けずに、フラットな外周面上に溶射材3を盛り金してもよい。

被膜3は、Ni-Cr合金粉末20~40重量%とCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末60~80重量%からなる混合粉末を、プラズマ溶射して形成したものである。

Ni-Cr合金粉末は母材及びCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末との結合性が良好なため、被膜の密着性すなわち耐剥離性を向上させる。また耐酸化性と耐食性の向上にも寄与する。一方、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末は摺動材として適度

な硬度を有するため、耐摩耗性、耐スカッティング性を向上させ、相手攻撃性は低く、しかも安価な材料である。特に、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末は減圧プラズマ溶射に適用すれば、溶射工程での酸化、分解が少なく、被膜の密着性を向上させる。

Ni-Cr合金粉末が20重量%未満、すなわちCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末が80重量%超では、Ni-Cr合金粉末の上述の効果が得られず、溶射被膜の密着性が低下し、脆化してしまう。

一方、Ni-Cr合金粉末が40重量%超、すなわちCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末が60重量%未満では、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末の上述の効果が得られず、耐摩耗性、耐スカッティング性が低下してしまう。これらの粉末のより好ましい混合割合は、Ni-Cr合金粉末20~30重量%、及びCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末70~80重量%であり、この範囲で上述の効果がさらに向上する。

またNi-Cr合金粉末は、20~40重量%のNiと60~80重量%のCrからなる組成のものとすることが好ましく、それによって、溶射被膜は高温での耐酸化性が向上する。

上述のNi-Cr合金粉末とCr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>粉末の混合粉末を用いて大気プラズマ溶射を行えば、従来の溶射材を用いた被膜よりも優れた特性を備えたピストンリングが得られるが、いわゆる減圧プラズマ溶射を適用すれば、さらに優れた被膜が得られる。

減圧プラズマ溶射法によって本発明のピストンリングを製造する工程を、以下に説明する。

第3図に示すように、プラズマガン5とピストンリング母材2とをチャンバ(図示せず)内に置く。プラズマガン5は、プラズマガス噴出のためのノズルを兼ねて、鋼などからなる環状の陽極6と、この陽極6の上部に位置してタンクステンなどからなる陰極7、及び電源8とで構成されている。陽極、陰極とも中にキャビティ(図示せず)が形成され、十分に水冷を施す構造となっている。陽極すなわちノズル6の先端と母材2の間の距離は20~100mmとする。

チャンバ内の空気をポンプ等で吸引して、10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup>Torr程度の真空にするとともに、酸素等の有害ガスを除去する。次にAr等の不活性ガスをチ

アンバ内に導入して、約20~150Torrの低圧に調整する。

この状態で陽極6と陰極7間に高電圧を印加すると、アーク放電9により不活性ガスが加熱され、プラズマ化する。その際の膨張によりガスは高温かつ高速でノズル6から噴出し、プラズマジェット流10をつくる。

このプラズマジェット流中に原料粉末11を投入する。粉末の供給口は、図示のようにノズル6内か、あるいはノズル6の直下に設ける。粉末11はプラズマジェット流中で溶融、加速されて母材2に衝突する。それによって、瞬時に偏平化して、母材温度まで急速凝固し、被膜3が形成される。

母材2の表面には予めショットブラスト等で10~20μm程度の粗さを持たせるのがよい。それによって、溶融粒子が母材の凸部に衝突した際に、凸部が局部溶融を起こして合金化しやすく、機械的にも溶融粒子の凝固収縮応力によるアンカー効果が生じて、接着力が強固となる。

また、溶射直前に母材2を予熱して400~550

℃の高温にし、移行アークにより表面をクリーニングすると表面が活性化し、溶射後、母材2と被膜3の間に相互拠散層が形成され、強固な接合を形成できる。

減圧下においてはプラズマジェット中のガス速度が高速になる。従って、粉末粒子は大気プラズマ溶射の場合よりも高速に加速されて母材に衝突する。その結果、溶射層は空孔の体積が5%以下の緻密な組織となる。そのため、被膜自体や被膜と母材の境界は酸化や腐食がされにくく、運転中に被膜が剥離しにくくなる。また、組織が緻密なことにより、摺動する相手材に対する攻撃性が低い。

さらにまた、大気プラズマ溶射に比べて、溶融から凝固に至る過程において雰囲気による粉末の酸化がない。従って被膜中に酸化物が混在せず、被膜粒子間の結合力が強く、機械的強度と耐摩耗性が高い。

#### 【実施例】

本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細

に説明する。

#### 実施例1、2、3

ピストンリング用球状黒鉛鉄材(FCO 60)を、縦100mm、横50mm、厚さ10mmの角柱状に加工し、さらにその一端面を湾曲面に研削加工した。

次に、第1表の実施例1、2、3で示す組成を有する325メッシュのNi-Cr合金粉末(Ni:25重量%、Cr:75重量%)と325メッシュのCr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>粉末からなる混合粉末を用いて、上記湾曲面に約200μmの厚さの被膜を減圧プラズマ溶射によって形成した。溶射条件は以下の通りとした。

使用ガン: メテコ社製LPC-9MB プラズマ溶射  
ガン

電圧: 70V

電流: 500 A

雰囲気ガス: Ar

チャンバ内圧力: 30Torr

母材予熱温度: 400 ℃

なお、形成された被膜中の空孔率は、平均で3体積%であった。

また、実施例2で得られたピストンリングの外周部分における、金属組織の顕微鏡写真( $\times 10.0$ )を第4図に示す。溶射被膜3と母材2の接合部は合金化して拡散結合している。被膜3中には空孔が極めて少ない。

#### 実施例4

実施例1～3と同形状、同材質のピストンリング用鍛鉄材の湾曲面に、第1表で示す組成を有する200メッシュのNi-Cr合金粉末(Ni:25重量%、Cr:75重量%)と200メッシュのCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末を用いて、約200μmの厚さの被膜を大気圧下でプラズマ溶射によって形成した。溶射条件は以下の通りとした。

使用ガス：メテコ社製7Mプラズマ溶射ガス  
電圧：70V  
電流：500A  
雰囲気ガス：Ar  
チャンバ内圧力：760Torr

なお、形成された被膜中の空孔率は、平均で16体積%であった。

#### 比較例1、2

実施例1～3と同形状、同材質のピストンリング用鍛鉄材の湾曲面に、第1表で示す組成を有する325メッシュのNi-Cr合金粉末(Ni:25重量%、Cr:75重量%)と325メッシュのCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末を用いて、約200μmの厚さの被膜を減圧プラズマ溶射によって形成した。なお、溶射条件は実施例1～3と同じにした。その結果、形成された被膜中の空孔率は、平均で3体積%であった。

#### 比較例3

実施例1～3と同形状、同材質のピストンリング用鍛鉄材の湾曲面に、200メッシュのMo粉末50重量%、200メッシュのNi-Cr合金粉末10重量%、200メッシュのCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末10重量%、及び200メッシュの純鉄粉末30重量%からなる混合粉末を用いて、約200μmの厚さの被膜を大気圧下でプラズマ溶射によって形成した。なお、溶射条件は実施例4と同じにした。その結果、形成された被膜中の空孔率は、平均で16体積%であった。

#### 摩耗試験

上記実施例1～4及び比較例1～3のピストンリング材を供試材として、摩耗試験を行った。

第5図に概略して示す科研式摩耗試験機で高温湿式摩耗試験を行った。支点12を挟んでアーム13の一方の端に50kgの重り14を吊るすとともに、支点12と重り14の間に各供試材15を、溶射ピストンリングを形成した湾曲面を下向きにして固定した。アーム13の他方の端には、アーム13が水平になるようにバランスバー16を吊るした。ヒータ17を内蔵して180℃に保ったドラム形シリンダライナ材(FC25製)18を周速0.5m/秒で回転して、供試材15と滑接させた。シリンダライナ材18の滑接面に低粘度オイル19を3滴/分の量で滴下しながら240分間の試験を行った。

試験後、供試材15とライナ材18の摩耗量を測定した結果を第1表に示す。各摩耗量は、比較例3の摩耗量を100として、その相対値として表示している。第1表に示されたように、Ni-Cr合金粉末とCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末を適当量混合して溶射したものにおいて、リング材とライナ材ともに摩耗量が少な

い。特に、減圧プラズマ溶射を行うことによって摩耗量が少なくなった。

また、同じく上記試験後に、各々のピストンリング材の溶射被膜の剥離の有無を調べた。その結果を第1表にあわせて示す。Ni-Cr合金粉末を20重量%以上配合し、かつ減圧プラズマ溶射を行ったものにおいて、剥離が起らなかった。

表 第1

例 No.	粉末組成(重量%)		溶射条件	リング材	ライナ材	摩擦耗量	剥離有無
	Ni-Cr	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>					
実施例	1	22	78	減圧	25	40	無
	2	27	73	減圧	40	50	無
	3	38	62	減圧	50	40	無
比較例	4	27	73	大気圧	100	100	有
	1	18	82	減圧	20	60	有
	2	42	58	減圧	60	40	無
		Mo:50%, Ni-Cr:10%, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> :10%, Fe:30%		大気圧	100	100	有

おける断面の金属組織を示す顕微鏡写真(×100)  
であり、

第5図は摩耗試験機の概略図である。

- 1 . . . ピストンリング
- 2 . . . 母材
- 3 . . . 溶射被膜
- 4 . . . 溝
- 5 . . . プラズマガン
- 6 . . . 陽極
- 7 . . . 陰極
- 8 . . . 電源
- 9 . . . アーク放電
- 10 . . . プラズマジェット流
- 11 . . . 原料粉末

出願人 株式会社リケン  
代理人弁理士 高石橋馬

[発明の効果]

以上説明した通り、本発明のピストンリングにおいては、Ni-Cr合金粉末とCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末を各々所定量混合してプラズマ溶射した被膜が、外周摺動面に形成されている。従って、それら原料粉末の特性により、被膜は母材との密着性と耐摩耗性に優れている。また、摺動する相手材に対する攻撃性が低いので、相手材をも摩耗させない。

さらに、上記原料粉末を用いて液圧プラズマ溶射すれば、被膜中の空孔が少なくなり、耐酸化性も向上するので、密着性と摩耗特性がより一層向上する。

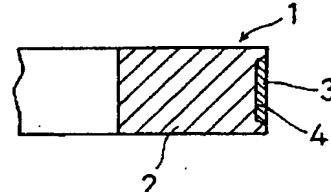
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例によるピストンリングを示す縦断面図であり、

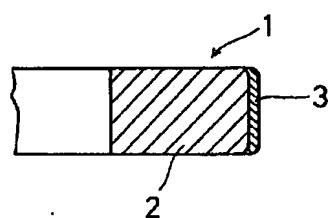
第2図は本発明の別の実施例によるピストンリングを示す縦断面図であり、

第3図は本発明のピストンリングを製造するための溶射装置を示す概略縦断面図であり、

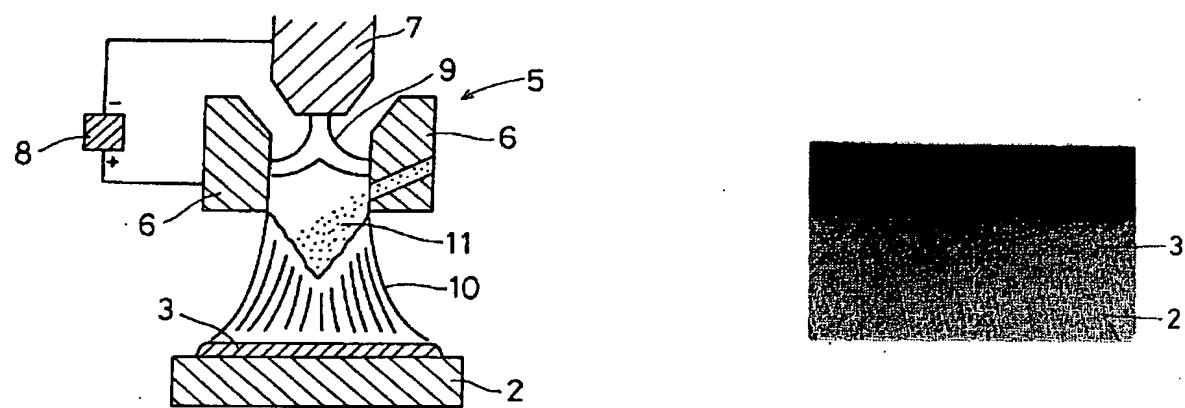
第4図は本発明のピストンリングの外周部分に



第1図

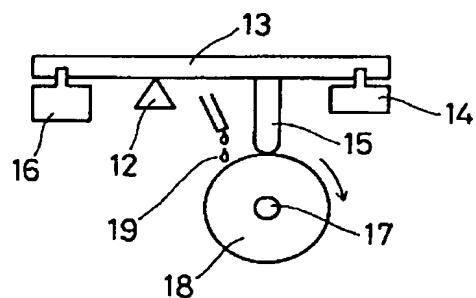


第2図



第4図

第3図



第5図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第5部門第2区分

【発行日】平成10年(1998)9月8日

【公開番号】特開平3-172681

【公開日】平成3年(1991)7月26日

【年通号数】公開特許公報3-1727

【出願番号】特願平1-310397

【国際特許分類第6版】

F16J 9/26

F02F 5/00

【F I】

F16J	9/26	D
F02F	5/00	G
		E

手続補正書

平成8年9月26日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

平成1年特許願第313097号

2 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 株式会社リケン

3 代 理 人

住 所 東京都新宿区神楽坂六丁目67番

神楽坂F Nビル5階

電 話 (5228) 6355

氏 名 8000井理士 高 石 騎 馬

4 補正命令の日付

自免

5 補正により増加する請求項の数

1

6 補正の対象

明細書中の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

7 補正内容

別紙の通り

(1) 特許請求の範囲を以下の通り訂正する。

「少なくとも外周摺動面に鍍圧プラズマ溶射被膜が形成されているピストンリングであって、前記溶射被膜は5体積%以下の空孔を有することを特徴とするピストンリング。」

②請求項1に記載のピストンリングにおいて、前記溶射被膜はNi-Cr 合金20~40重量%と、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60~80重量%とからなることを特徴とするピストンリング。

③請求項2に記載のピストンリングにおいて、前記Ni-Cr 合金は、20~40重量%のNiと60~80重量%のCrからなる組成を有することを特徴とするピストンリング。

④請求項1~3のいずれかに記載のピストンリングを製造する方法であって、150Torr 以下の不活性ガス雰囲気中で、ピストンリング母材に対して、鍍圧プラズマ溶射を行い、5体積%以下の空孔を有する溶射被膜を形成することを特徴とする方法。

⑤請求項4に記載のピストンリング製造方法において、Ni-Cr 合金粉末20~40重量%とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末60~80重量%とからなる混合粉末を用いて鍍圧プラズマ溶射を行うことを特徴とする方法。」

(2) 明細書第4頁第12行~第5頁第3行の「すなわち本発明の...特徴とする。」を以下の通り訂正する。

「すなわち本発明のピストンリングは、少なくとも外周摺動面に溶射被膜が形成されたもので、前記溶射被膜は5体積%以下の空孔を有することを特徴とする。」

さらに、本発明のピストンリングの製造方法は、150Torr 以下の不活性ガス雰囲気中で、ピストンリング母材に対して、鍍圧プラズマ溶射を行い、5体積%以下の空孔を有する溶射被膜を形成することを特徴とする。」

(3) 明細書第11行の「実施例4」を「比較例1」と訂正する。

(4) 明細書第12行の「比較例1、2」を「比較例2、3」と訂正する。

(5) 明細書第12行の「比較例3」を「比較例4」と訂正する。

(6) 明細書第13行の「実施例1~4及び比較例1~3」を「実施例1~3及び比較例1~4」と訂正する。

(7) 明細書第15行の第1項を別紙の通り訂正する。

以上

## 第 1 説

例 号	粉末組成(重量%)		溶 射 条件	リ ン グ 材 溶 耗 量	ライナ材 溶 耗 量	剥離の 有無
	ニ-Cr	Cr <sub>2</sub> C <sub>6</sub>				
実 1	22	78	減 壓	25	40	無
施 2	27	73	減 壓	40	50	無
例 3	38	62	減 壓	50	40	無
比 1	27	73	大気圧	100	100	有
比 2	18	82	減 壓	20	60	有
比 3	42	58	減 壓	60	40	無
比 4	Mo:50%, Ni-Cr:10% Cr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> :10%, Fe:30%		大気圧	100	100	有

特許補正書

平成9年1月28日

特許庁長官 殿

特許補正書

平成8年9月26日

特許庁長官 殿

## 1 事件の表示

平成1年特許第310397号



## 1 事件の表示

平成1年特許第310397号

## 2 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名 称 株式会社リケン

## 2 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名 称 株式会社リケン

## 3 代 理 人

住 所 東京都新宿区神楽坂六丁目67番  
神楽坂 F N ビル 6 階  
電 話 (5228)6355  
氏 名 (8001)弁理士 高石 横馬

## 3 代 理 人

住 所 東京都新宿区神楽坂六丁目67番  
神楽坂 F N ビル 6 階  
電 話 (5228)6355  
氏 名 (8001)弁理士 高石 横馬

## 4 補正命令の日付

平成9年1月21日(発送日)

## 4 補正命令の日付

自免

## 5 補正の対象

平成8年9月26日付提出の手続補正書の出願番号の欄及び  
補正の内容の欄

## 5 補正により増加する請求項の数

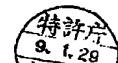
1

## 6 補正内容

別紙の通り

## 6 補正の対象

明細書中の特許請求の範囲の欄及び充ての詳細な説明の欄



## 7 補正内容

別紙の通り

(1) 特許請求の範囲を以下の通り訂正する。

「少なくとも外周摺動面に焼付プラズマ溶射被膜が形成されているピストンリングであって、前記溶射被膜は5体積%以下の空孔を有することを特徴とするピストンリング。」

(2) 前項1に記載のピストンリングにおいて、前記溶射被膜はNi-Cr合金20~40重量%と、Cr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>60~80重量%からなることを特徴とするピストンリング。

(3) 前項2に記載のピストンリングにおいて、前記Ni-Cr合金は、20~40重量%のNiと60~80重量%のCrからなる組成を有することを特徴とするピストンリング。

(4) 前項1~3のいずれかに記載のピストンリングを製造する方法であって、150Torr以下の不活性ガス雰囲気中で、ピストンリング母材に対して、減圧プラズマ溶射を行い、5体積%以下の空孔を有する溶射被膜を形成することを特徴とする方法。

(5) 前項4に記載のピストンリング製造方法において、Ni-Cr合金粉末20~40重量%とCr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>粉末60~80重量%からなる混合粉末を用いて減圧プラズマ溶射を行うことを特徴とする方法。」

(2) 明細書第4頁第12行~第5頁第3行の「すなわち本発明の...特徴とする。」を以下の通り訂正する。

「すなわち本発明のピストンリングは、少なくとも外周摺動面に溶射被膜が形成されたもので、前記溶射被膜は5体積%以下の空孔を有することを特徴とする。

さらに、本発明のピストンリングの製造方法は、150Torr以下の不活性ガス雰囲気中で、ピストンリング母材に対して、減圧プラズマ溶射を行い、5体積%以下の空孔を有する溶射被膜を形成することを特徴とする。」

(3) 明細書第11頁第6行の「実施例4」を「比較例1」と訂正する。

(4) 明細書第12頁第1行の「比較例1、2」を「比較例2、3」と訂正する。

(5) 明細書第12頁第10行の「比較例3」を「比較例4」と訂正する。

(6) 明細書第13頁第1行の「実施例1~4及び比較例1~3」を「実施例1~3及び比較例1~4」と訂正する。

(7) 明細書第15頁の第1表を別紙の通り訂正する。

以上

第 1 表

例 No.	粉末組成(重量%)		溶 射 条件	リング材 摩耗量	ライナ材 摩耗量	剥離の 有無	
	Ni-Cr	Cr <sub>3</sub> C <sub>6</sub>					
実 施 例	1	22	78	減圧	25	40	無
	2	27	73	減圧	40	50	無
	3	38	62	減圧	50	40	無
比 較 例	1	27	73	大気圧	100	100	有
	2	18	82	減圧	20	80	有
	3	42	58	減圧	60	40	無
4	Mo:50%, Ni-Cr:10% Cr <sub>3</sub> C <sub>6</sub> :10%, Fe:30%	大気圧	100	100	100	有	